

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520091151314

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

水相电致化学发光过程中氧的影响及其  
应用研究

Study of Oxygen Effects on Electrochemiluminescence in  
Aqueous Solution and Its Applications

栾 兰

指导教师姓名: 陈 曦 教 授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩日期: 2012 年 6 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 6 月

水相电致化学发光过程中氧的影响及其应用研究

栾兰

指导教师

陈曦  
教授

厦门大学

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

## 摘要

由于氧在生命过程中具有不可或缺的重要作用,人们采用了各种方法对氧的检测进行了广泛而深入的研究,其中大多数的研究方法是基于单纯的电化学方法或荧光分析法。众所周知,电致化学发光(ECL)是一种具有很高灵敏度的分析方法,并且 ECL 过程具有与荧光类似的弛豫过程,因此氧对 ECL 过程应该具有与其对荧光过程相类似的影响。然而,较少有氧与 ECL 研究和应用的文献报道,特别是水相方面的研究。这可能是由于参与水相 ECL 反应过程的化学成分较多,难以准确定性氧在每一个反应步骤中的作用。因此,本论文工作是以水溶液中氧对 ECL 反应过程的影响为主线开展的。利用三(4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉)合钌( $\text{Ru(dpp)}_3(\text{ClO}_4)_2$ )掺杂的绝氧纳米聚合物球(RPN),将氧从 $\text{Ru(dpp)}_3(\text{ClO}_4)_2$ 的 ECL 各个过程中隔离,通过相应的对比实验,初步研究了在水溶液中氧对 ECL 反应过程的具体影响;其次,在此基础上制备了一种基于 ECL 猝灭原理的溶解氧传感器。

本论文共包含三章的内容:

第一章文献综述。主要介绍了 ECL 的基本原理、发光材料的发展概况以及溶解氧检测方法的研究进展,并介绍了基于 ECL 技术的溶解氧研究的进展情况。最后,提出了本论文研究工作的思路和意义。

第二章进行了溶解氧对水相 ECL 过程影响的研究。采用沉淀聚合法合成 RPN, 用其修饰玻碳电极, 获得 RPN 修饰的 RPN-GCE, 并与对氧敏感的 $\text{Ru(dpp)}_3(\text{ClO}_4)_2$ -Nafion 修饰电极(TR-GCE)为对比, 考察了水相中氧对 ECL 过程的影响。实验证实了在未将氧与发光试剂隔绝的情况下, 氧对 ECL 过程的影响不只局限于对发光试剂激发态的猝灭, 氧同时也对共反应物自由基具有强烈的猝灭作用。在氧与发光试剂隔绝, 并且氧浓度比例小于 20%的情况下, 氧还可以转化为氢氧根离子, 作为共反应物刺激增强 ECL 强度。

第三章的研究工作是在第二章的研究工作基础之上, 制备了基于 ECL 及光猝灭原理的溶解氧传感器。为了提高检测的灵敏度, 实验中采用了对氧较为敏感的 $\text{Ru(dpp)}_3(\text{ClO}_4)_2$ 作为发光试剂, 并采用 Nafion 离子聚合物膜作为导电膜固定

$\text{Ru(dpp)}_3(\text{ClO}_4)_2$ 。该传感器无需外界激发光源，降低了背景噪音，具有较低的氧检测限。

**关键词：**电致化学发光 溶解氧 猝灭

厦门大学博士论文摘要库

## Abstract

Due to the important and irreplaceable effects of oxygen on all the living organisms on earth, oxygen sensing has encouraged many scientists to devote themselves to uncovering its mystical function. Their efforts have been rewarded with fruitful results and have led to various applications in all possible areas. However, most of the research works use pure electrochemistry or fluorescence (FL) approaches. As is well-known, electrochemiluminescence (ECL) is triggered by an applied potential on a fluorophore and its relaxation process is the same as that of FL after excitation. Generally, oxygen is a strong quencher in FL, indicating that oxygen affects ECL intensity. Although some studies have been concerned with oxygen sensing based on ECL, few have focused on how oxygen affects ECL in an aqueous solution during the whole process. The reason for this situation is possibly that it is hard to identify the oxygen effects between the radical quenching and excited state quenching, because the ECL process includes both radical reaction and excited state relaxation. In this thesis, study was focused on the effects of oxygen on the ECL in aqueous solution. An oxygen-resisting polymer nanobeads (RPN) doped with  $\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$  [ $\text{Ph}_2\text{phen}$ : 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, Rudpp] was used as a tool for studying the oxygen effects on each step of the ECL. Based on the results of this study, an oxygen sensor based on the ECL quenching mechanism was fabricated.

The thesis was composed of three parts.

In the first part the principle of the ECL, the development of the ECL materials and the oxygen sensing based on the ECL quenching mechanism are reviewed, and the consideration and research idea of the thesis are introduced.

The second part mainly focused on the oxygen effects on each step of the ECL in aqueous solution. An oxygen resisting nanomaterial doped with oxygen sensing dye (RPN) was used as a tool for this investigation. The result from the comparison

experiment based on RPN-GCE and TR-GCE showed that oxygen was a quencher to two important species in the ECL process, which were the excited state of Rudpp and TPA radicals. However, it was found that oxygen was transformed into hydroxy ions and functioned as a coreactant to enhance ECL, during the ECL process based on RPN-GCE when oxygen concentration was below 20%. These results indicated that RPN might be applied in the determination of oxygen at low concentrations.

In the third part, an oxygen sensor based on the ECL quenching mechanism was successfully fabricated. Rudpp was selected as the oxygen probe to increase the sensitivity of the sensor.

**Key words:** Electrochemiluminescence; Dissolved oxygen; Quenching



# 目 录

摘 要.....	I
----------	---

Abstract.....	III
---------------	-----

第一章 前言.....	1
-------------	---

1.1 电致化学发光的基本原理.....	2
----------------------	---

1.1.1 湮灭型电致化学发光.....	2
----------------------	---

1.1.2 共反应物型电致化学发光.....	3
------------------------	---

1.2 电致化学发光材料的发展概述.....	5
------------------------	---

1.2.1 无机反应体系.....	5
-------------------	---

1.2.2 有机反应体系.....	11
-------------------	----

1.2.3 量子点体系.....	11
------------------	----

1.3 溶解氧简介及溶解氧含量的检测方法.....	12
---------------------------	----

1.3.1 溶解氧概述.....	12
------------------	----

1.3.2 溶解氧含量的检测方法.....	13
-----------------------	----

1.3.2.1 碘量法.....	13
------------------	----

1.3.2.2 电流测定法.....	13
--------------------	----

1.3.2.3 光化学氧传感器法.....	14
-----------------------	----

1.3.2.4 其他方法.....	16
-------------------	----

1.3.3 ECL 技术在溶解氧检测中的应用现状.....	17
-------------------------------	----

1.4 论文的研究思路.....	18
------------------	----

参 考 文 献.....	19
--------------	----

第二章 利用 RPN 绝氧纳米聚合物球研究氧对水相 ECL 过程的影响	
-------------------------------------	--

.....	27
-------	----

2.1 引言.....	27
-------------	----

2.2 实验部分.....	28
---------------	----

2.2.1 材料和试剂.....	28
------------------	----

2.2.2 $\text{Ru(dpp)}_3(\text{ClO}_4)_2$ -Polynanobeads 的合成.....	28
--	----

2.2.3 修饰电极的制备.....	29
2.2.3.1 玻碳电极的清洁 .....	29
2.2.3.2 RPN-GCE 修饰电极的制备 .....	29
2.2.3.3 TR-GCE 修饰电极的制备.....	29
2.2.4 仪器.....	29
<b>2.3 结果和讨论 .....</b>	<b>30</b>
2.3.1 有机染料的选择与 RPN 的合成及表征.....	30
2.3.2 修饰电极的 ECL 性能初步表征 .....	33
2.3.3 TPA 体系中修饰电极的 ECL 强度考察.....	35
2.3.4 PBS 体系中修饰电极的 ECL 强度考察.....	39
2.3.5 RPN-GCE 修饰电极的 ECL 性能考察.....	41
<b>2.4 结论 .....</b>	<b>43</b>
<b>参 考 文 献.....</b>	<b>45</b>
<b>第三章 基于 ECL 及光猝灭原理构建溶解氧传感器 .....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 引言 .....</b>	<b>49</b>
<b>3.2 实验部分 .....</b>	<b>51</b>
3.2.1 材料和试剂.....	51
3.2.2 玻碳电极的清洁.....	51
3.2.3 TR-GCE 修饰电极的制备 .....	52
3.2.4 仪器.....	52
<b>3.3 结果和讨论.....</b>	<b>53</b>
3.3.1 氧探针的选择.....	53
3.3.1 TR-GCE 的电化学性能表征 .....	55
3.3.2 盐度对 TR-GCE 的 ECL 强度及溶解氧含量的影响.....	56
3.3.3 温度对 TR-GCE 的 ECL 强度及溶解氧含量的影响.....	58
3.3.4 溶解氧与氧分压之间的关系.....	59
3.3.5 溶解氧对 ECL 的猝灭及线性拟合 .....	60
3.3.6 TR-GCE 的稳定性 .....	62
3.3.7 TR-GCE 的可逆性 .....	63
3.3.8 TR-GCE 的导电性 .....	64
<b>3.4 结论 .....</b>	<b>65</b>

参 考 文 献.....	66
附 录.....	70
致 谢.....	71

厦门大学博士论文摘要库

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter I Introduction</b> .....	1
<b>1.1 The principle of ECL</b> .....	2
1.1.1 Annihilation ECL .....	2
1.1.2 Coreactant ECL .....	3
<b>1.2 Review on development of ECL materials</b> .....	5
1.2.1 Inorganic system .....	5
1.2.2 Organic system .....	11
1.2.3 Quantum dot system .....	11
<b>1.3 Review on dissolved oxygen sensing</b> .....	12
1.3.1 Review on dissolved oxygen .....	12
1.3.2 Methods of dissolved oxygen sensing .....	13
1.3.2.1 Iodometric method .....	13
1.3.2.2 Electrical current determination method .....	13
1.3.2.3 Optical chemical sensing method .....	14
1.3.2.4 Other methods .....	16
1.3.3 Development of the dissolved oxygen sensor based on ECL .....	17
<b>1.4 Research plan</b> .....	18
<b>References</b> .....	19
<b>Chapter II Study of oxygen effects on ECL using dye-doped oxygen-resisting nanobeads</b> .....	27
<b>2.1 Introduction</b> .....	27
<b>2.2 Experimental section</b> .....	28
2.2.1 Materials and reagents .....	28

2.2.2 Synthesis of RPN .....	28
2.2.3 Preparation of modified electrode.....	29
2.2.3.1 Glassy carbon electrode cleaning .....	29
2.2.3.2 Preparation of RPN-GCE .....	29
2.2.3.3 Preparation of THF-GCE .....	29
2.2.4 Equipments .....	29
<b>2.3 Results and discussion .....</b>	<b>30</b>
2.3.1 Selection of organic dye and synthesis of RPN .....	30
2.3.2 ECL behavior of modified electrode.....	33
2.3.3 ECL intensity investigation of modified electrode in TPA system .....	35
2.3.4 ECL intensity investigation of modified electrode in PBS system.....	39
2.3.5 Characterization of RPN-GCE.....	41
<b>2.4 Conclusions .....</b>	<b>43</b>
<b>References .....</b>	<b>45</b>

## **Chapter III Fabrication of dissolved oxygen sensor based on ECL**

<b>quenching mechanism .....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>49</b>
<b>3.2 Experimental section.....</b>	<b>51</b>
3.2.1 Materials and reagents .....	51
3.2.2 Glassy carbon electrode cleaning.....	51
3.2.3 Preparation of TR-GCE .....	52
3.2.4 Equipments .....	52
<b>3.3 Results and discussion.....</b>	<b>53</b>
3.3.1 Selection of oxygen sensing probe .....	53
3.3.1 Electrical behavior of TR-GCE.....	55
3.3.2 Salinity effects on ECL intensity and dissolved oxygen sensing.....	56
3.3.3 Temperature effects on ECL intensity and dissolved oxygen sensing .....	58
3.3.4 The relation of dissolved oxygen and oxygen partial pressure.....	59
3.3.5 ECL intensity quenching by dissolved oxygen.....	60
3.3.6 Stability of TR-GCE .....	62
3.3.7 Reversibility of TR-GCE .....	63

3.3.8 Electric conductivity of TR-GCE .....	64
<b>3.4 Conclusions</b> .....	65
<b>References</b> .....	66
<b>Appendix</b> .....	70
<b>Acknowledgement</b> .....	71

厦门大学博士论文摘要库

## 第一章 前言

电致化学发光 (Electrogenerated Chemiluminescence, ECL), 是指发光物质在电极表面经由电化学反应和化学反应后, 形成不稳定的电子激发中间态, 其跃迁回基态产生光的过程<sup>[1, 2]</sup>。ECL 由电化学反应激发产生, 无需外界激发光源, 因此该方法具有低信号背景和高灵敏度的特点。由于发光过程是由所施加的电压控制, 该方法具有很强的可控性。另外, ECL 强度的对数与共反应物浓度的对数成比例关系, 因此 ECL 方法被广泛地应用于分析化学的各个领域中, 并逐渐发展成为分析化学中一个重要的分支。

早在 1914 年 Bancroft<sup>[3]</sup>在用汞和其他电极电解卤化物时就观察到了电极附近的发光现象。1927 年, Dufford 等人<sup>[4]</sup>在施加 500 V 到 1500 V 电压电解溶于无水乙醇中的 Grignard 试剂时观察到了电极附近的发光现象。随后, Harvey<sup>[5]</sup>在电极上施加 2.8 V 电压电解碱性鲁米诺溶液时在阴、阳两极上也观察到了发光现象。1963 年美国的 Kuwana、Faulkner 和 Bard 等人<sup>[6]</sup>仔细研究了大量芳香族化合物的 ECL 现象, 并对其机理进行了深入地探讨。进入七十年代, 膜修饰电极及表面活性剂对 ECL 的影响<sup>[7, 8]</sup>的研究有了较好的开展。八十年代以来, ECL 在分析化学中得到了广泛地应用, 并迅速被认为是一种高选择性和高灵敏度的检测方法, 从此 ECL 开始进入实际应用阶段。美国 Ege<sup>[9]</sup>在对联吡啶的 ECL 进行研究后, 于 1984 年提出用电生联吡啶的方法作为免疫分析中标记物的可能性。尤其值得一提的是印度的 Ismail 等人<sup>[10, 11]</sup>开辟了 ECL 的新领域——电生物发光 (Electro-bioluminescence)。进入九十年代, 随着电子技术的迅猛发展, 集成电路的广泛使用, 以及多种脉冲信号 (如线性扫描、正矩形扫描、双阶跃脉冲等) 的应用, 使得更微弱的光信号的测量成为可能, ECL 研究更趋活跃。研究主要集中在以联吡啶及其衍生物为代表的无机化合物的 ECL 机理及其实际应用。在此期间, 三丙基胺 (Tripropylamine, TPA) 作为联吡啶的 ECL 共反应物被发现。由于 TPA 既能在水溶液介质也能在生理介质 (pH 7.4) 中与联吡啶反应产生 ECL, 因此这一发现对于联吡啶的 ECL 实际应用产生了深远的影响<sup>[12, 13]</sup>。同时, 固相 ECL 的研究也越来越受到人们的关注。进入到 21 世纪, 随着科学技

术的迅猛发展，大大拓宽了 ECL 的实际应用领域，特别是 ECL 在免疫及 DNA 分析<sup>[14]</sup>、核酸适配体传感器<sup>[15]</sup>的构建及 ECL 可视化检测<sup>[16]</sup>等方面均有较大的发展。从此，ECL 开始被广泛地应用于分析化学、环境科学、生命科学和医学等领域。

## 1.1 电致化学发光的基本原理

ECL 是将电能转化为光能的一种方法，发光过程涉及到发光物质在电极表面的电化学反应以及中间产物的化学反应。根据反应过程电位控制的方法以及参与发光反应的物质种类，可以将 ECL 方法分成两类：一种是湮灭型 ECL（图 1.1，途径 a），另一种是共反应物型 ECL（图 1.1，途径 b）。其中最有实用价值的是共反应物型的 ECL。由于共反应物的存在可以极大地增强 ECL 强度，并且产生的光强与共反应物的浓度相关，因此该类型的 ECL 被广泛地应用于分析检测中。

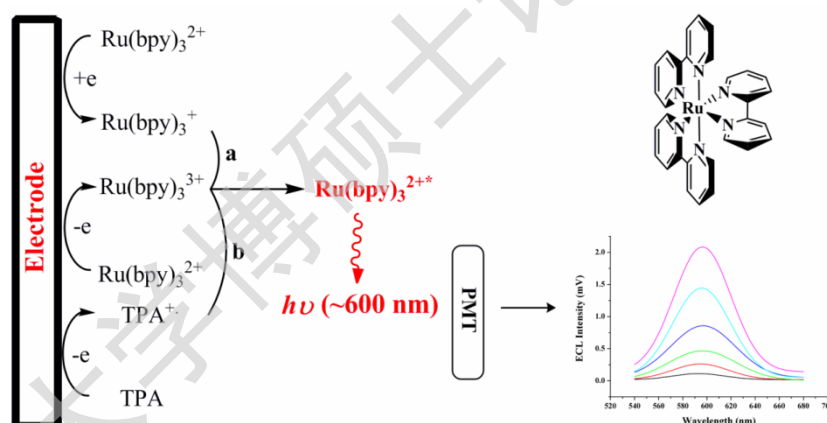
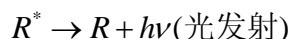
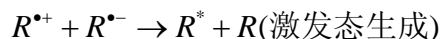
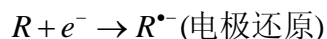
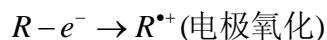


图 1.1 电致化学发光原理示意图

Fig. 1.1 Diagram of the mechanism of ECL

### 1.1.1 湮灭型电致化学发光

湮灭型 ECL<sup>[17]</sup>，是通过电位阶跃或扫描的方法在电极表面产生发光试剂的氧化和还原物种，并迅速相互反应产生发光物质的激发态，然后再弛豫发光的过程。





Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库